

# METHOD FOR COMBINING THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL CONFIGURATION ATOM

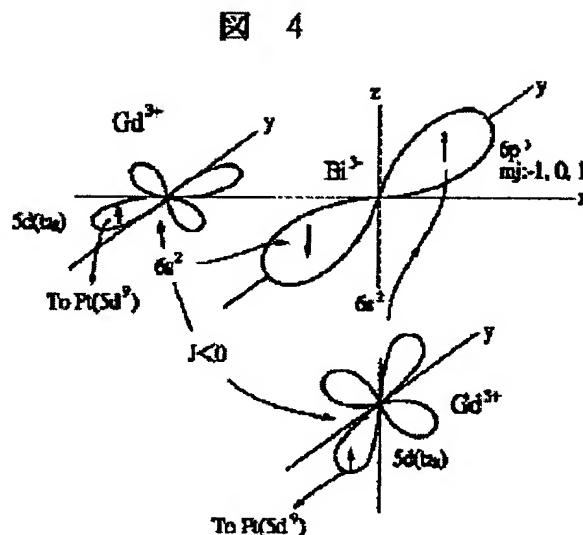
Patent number: JP2001189495  
Publication date: 2001-07-10  
Inventor: MATSUBARA KAKUEI; ABU HIROAKI  
Applicant: YAMAGUCHI INDUSTRIAL PROMOTION FOUNDATION  
Classification:  
- International: H01L35/18; H01L35/14; H01L35/34  
- european:  
Application number: JP19990373288 19991228  
Priority number(s):

Also published as:  
JP2001189495 (A)

## Abstract of JP2001189495

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To give a guide for combining the configuration atoms of a thermoelectric conversion material for constituting a Heusler-type compound.

**SOLUTION:** Neutral atom configuration atoms for composing neutral atoms by eliminating insufficient electron-filled state in the s, p, and d orbitals of electron orbitals, a cation configuration atom for composing a cation by eliminating insufficient electron-filled state in the s, p, and d orbits of the electron orbitals, an anion configuration atom for composing an anion by eliminating insufficient electron-filled state in the s, p, and d orbitals of the electron orbitals are combined so that the charge balance, based on the anion configuration atom and the cation configuration atom can be balanced, thus constituting the thermoelectric conversion material of a Heusler-type compound.



Gd	→ 4f <sup>7</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> , 5d <sup>1</sup>	6s <sup>2</sup>	→ Gd <sup>3+</sup> , 4f <sup>7</sup>
Pl		→ 5d <sup>1</sup>	6s <sup>1</sup>	→ 開放を構成
Bi			6s <sup>2</sup> , 6p <sup>1</sup>	→ Bi <sup>3-</sup>

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-189495

(P2001-189495A)

(43)公開日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 L 35/18  
35/14  
35/34

識別記号

F I

H 01 L 35/18  
35/14  
35/34

テーマコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平11-373288

(22)出願日 平成11年12月28日 (1999.12.28)

(71)出願人 391025660

財団法人やまぐち産業振興財団  
山口県山口市熊野町1番10号

(72)発明者 松原 覚衛

山口県宇部市芝中11-46-701

(72)発明者 阿武 宏明

山口県宇部市大字東須恵4-7 ラークハイツ厚南201号

(74)代理人 100080001

弁理士 筒井 大和 (外2名)

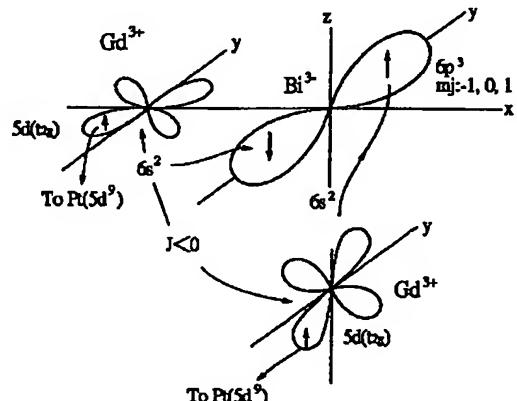
(54)【発明の名称】 热電変換材料構成原子の組合せ方法

(57)【要約】

【課題】 ホイスラー型化合物を構成する熱電変換材料の構成原子の組合せ指針を与えること。

【解決手段】 電子軌道のs軌道、p軌道、およびd軌道における不十分な電子充填状態を解消して、中性原子を構成する中性原子構成原子と、電子軌道のs軌道、p軌道、およびd軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陽イオンを構成する陽イオン構成原子と、電子軌道のs軌道、p軌道、およびd軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陰イオンを構成する陰イオン構成原子とを、前記陽イオン構成原子と前記陰イオン構成原子とに基づく電荷バランスを平衡させるように組み合わせて、ホイスラー型化合物の熱電変換材料を構成する。

図 4



Gd	→ 4f <sup>7</sup>	5s <sup>2</sup> , 5p <sup>6</sup> , 5d <sup>1</sup>	6s <sup>2</sup>	→ Gd <sup>3+</sup> ; 4f <sup>7</sup>
Pt	—	—	5d <sup>1</sup>	→ 閉殻を構成
Bi	—	—	6s <sup>2</sup> , 6p <sup>3</sup>	→ Bi <sup>3-</sup>

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、中性原子を構成する中性原子構成原子と、電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陽イオンを構成する陽イオン構成原子と、電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陰イオンを構成する陰イオン構成原子とを、前記陽イオン構成原子と前記陰イオン構成原子とに基づく電荷バランスが平衡するように組合せて、ホイスラー型化合物を構成することを特徴とする熱電変換材料構成原子の組合せ方法。

【請求項2】 電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、中性原子を構成する中性原子構成原子と、電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陽イオンを構成する陽イオン構成原子と、電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陰イオンを構成する陰イオン構成原子とを、前記陽イオン構成原子と前記陰イオン構成原子とに基づく電荷バランスが平衡するように組合せてホイスラー型化合物を構成し、前記中性原子構成原子がN<sub>i</sub>、前記陽イオン構成原子がT<sub>i</sub>、Z<sub>r</sub>またはH<sub>f</sub>、前記陰イオン構成原子がS<sub>i</sub>、Ge、S<sub>n</sub>またはP<sub>d</sub>であることを特徴とする熱電変換材料構成原子の組合せ方法。

【請求項3】 電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、中性原子を構成する中性原子構成原子と、電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陽イオンを構成する陽イオン構成原子と、電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陰イオンを構成する陰イオン構成原子とを、前記陽イオン構成原子と前記陰イオン構成原子とに基づく電荷バランスが平衡するように組合せてホイスラー型化合物を構成し、前記中性原子構成原子がP<sub>t</sub>、前記陽イオン構成原子がG<sub>d</sub>、T<sub>b</sub>、L<sub>u</sub>、P<sub>a</sub>、UまたはC<sub>m</sub>であり、前記陰イオン構成原子がP、As、S<sub>b</sub>またはB<sub>i</sub>であることを特徴とする熱電変換材料構成原子の組合せ方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の熱電変換材料構成原子の組合せ方法において、前記ホイスラー型化合物には、0.1～50原子%の不純物がドーピングされていることを特徴とする熱電変換材料構成原子の組合せ方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の熱電変換材料構成原子の組合せ方法において、不十分な電子充填状態を解消して中性原子を構成するに際しては、前記中性原子構成原子の前記陽イオン構成原子からの電子の受領と、前記中性原子構成原子からの前記陰イオン構成原子への電子の供与とにより行われると見なされることを特徴とする熱電変換材料構成原子の組合せ方法。

【請求項6】 請求項1～4のいずれか1項に記載の熱電変換材料構成原子の組合せ方法において、

不十分な電子充填状態を解消して陽イオンを構成するに際しては、前記陽イオン構成原子からの前記中性原子構成原子への電子の供与と、前記陽イオン構成原子からの前記陰イオン構成原子への電子の供与とにより行われると見なされることを特徴とする熱電変換材料構成原子の組合せ方法。

【請求項7】 請求項1～4のいずれか1項に記載の熱電変換材料構成原子の組合せ方法において、不十分な電子充填状態を解消して陰イオンを構成するに際しては、前記陰イオン構成原子の前記中性原子構成原子からの電子の受領と、前記陰イオン構成原子の前記陽イオン構成原子からの電子の受領とにより行われると見なされることを特徴とする熱電変換材料構成原子の組合せ方法。

【請求項8】 請求項5～7のいずれか1項に記載の熱電変換材料構成原子の組合せ方法において、電子の受領および供与には、同一主量子数の電子軌道間の電子移動が関与していると見なされることを特徴とする熱電変換材料構成原子の組合せ方法。

【請求項9】 請求項5～7のいずれか1項に記載の熱電変換材料構成原子の組合せ方法において、電子の受領、および／または供与には、異なる主量子数の電子軌道間の電子移動が関与していると見なされることを特徴とする熱電変換材料構成原子の組合せ方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱エネルギーと電気エネルギーとの相互変換を行う熱電変換材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換したり、あるいは電気エネルギーを熱エネルギーに直接変換する熱電変換材料の研究が行われている。かかる熱電変換材料は、ゼーベック効果、あるいはペルチエ効果を利用して熱電変換を行うものであるが、その変換性能は、性能指数と呼ばれる以下の式、

$$Z = \alpha^2 (\sigma / \kappa)$$

Z：性能指数 (K<sup>-1</sup>)

$\alpha$ ：ゼーベック係数 (V K<sup>-1</sup> : 単位温度当たりの発生熱起電力)

$\sigma$ ：電気伝導度 (S cm<sup>-1</sup>)

$\kappa$ ：熱伝導度 (W cm<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

で示される。

【0003】熱電変換は、駆動部分がなく小型軽量であり、メンテナンスフリーで半永久的に使えるなどの優れた特徴がある。その特徴を活かして、例えば、熱電発電では宇宙探査機の電源として、また灯台などの僻地利用の電源として利用されている。

【0004】一方、ペルチェ効果は、半導体レーザー、センサー、集積回路（L S I）などの電子素子の冷却や、小型のクーラーボックスなどの民生用にも利用されている。しかし現状では、変換効率が10%以下であるので、現有のエネルギー変換系と競合できる段階には至っていない。

【0005】熱電変換を多くの用途で使えるレベルまで引き上げるには、いくつかの課題を解決することが必要である。中でも変換効率の向上が第一の課題であり、変換効率20%が達成できれば応用分野は飛躍的に拡大できる。このほかに、熱電変換の優位性、他のエネルギー変換系との競合性、C O P（成績係数）、経済性（コスト）などの多面的な検討も必要である。

【0006】これらの技術的問題点が解決されると、産業分野での用途や民生品での幅広い利用が見えてくる。例えば、自動車のエンジン排熱が電気エネルギーとして回収できる。現行の自動車のエンジンでは燃料の約26%が動力であり、残りは約60%は熱として大気中に放出されている。

【0007】エンジン外壁またはターボチャージャーから放出される約800°Cの排熱で電力をつくり、これをバッテリーに充電すればクーラーやオルタネーターなどの駆動用として利用できる。

【0008】その他、中小規模焼却炉の高温排熱や燃料電池の反応熱からのエネルギー回収（科学技術庁・航空宇宙研究所）、ヒートパイプに熱電発電モジュールを組み込んだ高速増殖炉（電力中央研究所）の熱交換器など、幅広い分野で実用化が期待できる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】現在、上記のように種々の分野で熱電変換材料に対する強い実用化の要請があり、変換効率の優れた新規な熱電変換材料の開発は急務である。その中で、ホイスラー型結晶構造をもつ金属間化合物の一部は半導体的性質を示すことから、新規熱電材料として注目されている。

【0010】しかしながら、これまでホイスラー型金属間化合物は金属伝導を示す磁性材料としての研究が主に進められており、例えば、優れた磁気光学材料としてP t M n S b が得られているものの熱電変換材料としての実用化できる熱電性能を有するホイスラー合金は得られていない。ホイスラー合金の熱電性能は化合物を構成する元素の組合せに依存する。しかし、熱電材料としてのホイスラー型化合物の十分な開発手法は提案されておらず、ある意味では、手探りの状態である。

【0011】本発明者らは、自ら新規熱電変換材料の開発に携わりつつ、かかる状況に憂慮し、より効率的な開発が行えるように、開発手法に資する基準を見いだすべきと常々考えてきた。

【0012】本発明の目的は、新規熱電変換材料としての材料開発に際して、ホイスラー型化合物の構成原子の

組合せ方法の基準を与えることにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかるホイスラー型熱電変換材料の探索方法において、従来手探りの状態であった問題を見直し、新規熱電変換材料としてのホイスラー型化合物の探索基準を提案する。

【0014】従来、ホイスラー合金については磁性材料として理論的には電子構造が議論されているものの、熱電変換材料としての見地からは殆ど議論されていない。この点を見直しホイスラー合金の電子結合状態またはバンド構造と、熱電特性の相関について研究を行った中から、本発明に至ったものである。

【0015】本発明者らは、特にP t G d B iについて、同様の結晶構造を有するホイスラー合金のP t M n S b、P d M n S bと比較しつつ、その電子結合状態とバンド構造とに着目し研究を行った結果、ホイスラー型化合物の中で熱電変換材料として良好な特性をもつための構成元素の組合せについて、電子構造論的観点からその選択基準を見出した。かかる基準に沿って原子構成を選択することにより、新規なホイスラー型化合物によって構成される熱電変換材料を効率的に提供することができる。

【0016】すなわち、本発明のホイスラー型化合物によって構成される熱電変換材料の構成原子の組合せ方法は、電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、中性原子を構成する中性原子構成原子と、電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陽イオンを構成する陽イオン構成原子と、電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陰イオンを構成する陰イオン構成原子とを、前記陽イオン構成原子と前記陰イオン構成原子とに基づく電荷バランスが平衡するように組合せて、ホイスラー型化合物を構成することを特徴とする。

【0017】また、電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、中性原子を構成する中性原子構成原子と、電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陽イオンを構成する陽イオン構成原子と、電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陰イオンを構成する陰イオン構成原子とを、前記陽イオン構成原子と前記陰イオン構成原子とに基づく電荷バランスが平衡するように組合せてホイスラー型化合物を構成し、前記中性原子構成原子がN i、前記陽イオン構成原子がT i、Z rまたはH f、前記陰イオン構成原子がS i、G e、S nまたはP dであることを特徴とする。

【0018】電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、中性原子を構成する中性原子構成原子と、電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陽イオンを構成する陽イオン構成原子と、電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陰イオンを構成する陰イオン構成原子とを、前記陽イオン構成原子と前記陰

イオン構成原子とに基づく電荷バランスが平衡するよう組合せてホイスラー型化合物を構成し、前記中性原子構成原子がP<sub>t</sub>、前記陽イオン構成原子がG<sub>d</sub>、T<sub>b</sub>、L<sub>u</sub>、P<sub>a</sub>、UまたはC<sub>m</sub>であり、前記陰イオン構成原子がP、A<sub>s</sub>、S<sub>b</sub>またはB<sub>i</sub>であることを特徴とする。

【0019】上記いずれかに記載の熱電変換材料構成原子の組合せ方法において、前記ホイスラー型化合物には、0.1～50原子%の不純物がドーピングされていることを特徴とする。

【0020】前記いずれかに記載の熱電変換材料構成原子の組合せ方法において、不十分な電子充填状態を解消して中性原子を構成するに際しては、前記中性原子構成原子の前記陽イオン構成原子からの電子の受領と、前記中性原子構成原子からの前記陰イオン構成原子への電子の供与とにより行われると見なされることを特徴とする。

【0021】前記いずれかに記載の熱電変換材料構成原子の組合せ方法において、不十分な電子充填状態を解消して陽イオンを構成するに際しては、前記陽イオン構成原子からの前記中性原子構成原子への電子の供与と、前記陽イオン構成原子からの前記陰イオン構成原子への電子の供与とにより行われると見なされることを特徴とする。

【0022】前記いずれかに記載の熱電変換材料構成原子の組合せ方法において、不十分な電子充填状態を解消して陰イオンを構成するに際しては、前記陰イオン構成原子の前記中性原子構成原子からの電子の受領と、前記陰イオン構成原子の前記陽イオン構成原子からの電子の受領とにより行われると見なされることを特徴とする。

【0023】前記いずれかに記載の熱電変換材料構成原子の組合せ方法において、電子の受領および供与には、同一主量子数の電子軌道間の電子移動が関与していると見なされることを特徴とする。前記いずれかに記載の熱電変換材料構成原子の組合せ方法において、電子の受領、および／または供与には、異なる主量子数の電子軌道間の電子移動が関与していると見なされることを特徴とする。

【0024】上記構成の中性原子構成原子、陽イオン構成原子、陰イオン構成原子の選定は、例えば、中性原子の基底状態の電子配置から、上記構成を満足する原子構成の組み合わせを選択することにより行える。手探り状態で種々の原子の組み合わせを考慮する従来方法の新規熱電変換材料の探索方法に比べて、格段に探索範囲を狭めることができ、優れた熱電変換材料の開発が効率的に行える。

【0025】本明細書で使用する「軌道」とは、主量子数、方位量子数、磁気量子数の一組の組み合わせで規定され、電子の存在確率を示す波動関数により表示されるものを意味し、オービタル(orbital)とも呼ば

れる。各軌道には電子スピンが逆方向(異なるスピン量子数)の電子が最大2個まで入り得る。

#### 【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。

【0027】P<sub>t</sub>G<sub>d</sub>B<sub>i</sub>なる組成式を有するホイスラー型化合物に属する3元合金を製造し、その熱電特性と結晶構造中の原子配置、電子構造との関係を調べた。G<sub>d</sub>は、純度99.9%の原料を使用した。P<sub>t</sub>の原料には、99.99%の原料を使用した。B<sub>i</sub>の原料には、純度99.999%の原料を使用した。

【0028】これらの原料を上記組成式に基づく化学量論的割合に合わせて秤量し、これらをアーク溶解した。アーク溶解により得られた合金物質は、組成が均一となるように、必要回数再溶解を繰り返した。その後、得られたインゴットを熱処理することによってP<sub>t</sub>G<sub>d</sub>B<sub>i</sub>で構成される試料を作製した。得られた結晶の構造は、X線回析により確認した。

【0029】このようにして得られた試料について、その熱電特性を測定した。図1は、電気伝導度の温度依存性を示している。比較として、ホイスラー合金のMnベースのアンチモナイトであるP<sub>t</sub>MnS<sub>b</sub>、PdMnS<sub>b</sub>の電気伝導度も示した。図1に示す電気伝導度からは、P<sub>t</sub>MnS<sub>b</sub>、PdMnS<sub>b</sub>が、通常とは異なる温度依存性を示していることがわかる。かかる温度依存性は、キャリヤー散乱によるものとは考えられず、バンド構造の変化によるものと推測される。

【0030】かかるP<sub>t</sub>MnS<sub>b</sub>、PdMnS<sub>b</sub>に比較して、P<sub>t</sub>G<sub>d</sub>B<sub>i</sub>では、半導体のような挙動をとっている。ホール濃度は、室温で $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。ホール移動度は、室温で約 $120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、100Kで $220 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

【0031】図2には、ゼーベック係数の温度依存性を示す。前記図1と同様に、P<sub>t</sub>G<sub>d</sub>B<sub>i</sub>と共にP<sub>t</sub>MnS<sub>b</sub>、PdMnS<sub>b</sub>を比較として示した。P<sub>t</sub>MnS<sub>b</sub>、PdMnS<sub>b</sub>に関しては、300～850Kの範囲で、極めて低い値を示しているが、P<sub>t</sub>G<sub>d</sub>B<sub>i</sub>に関しては、室温で $60 \mu \text{V}/\text{K}$ 、550～750Kの温度範囲で $82 \mu \text{V}/\text{K}$ の高い値を示した。

【0032】P<sub>t</sub>G<sub>d</sub>B<sub>i</sub>は、図3に示すように、P<sub>t</sub>MnS<sub>b</sub>、PdMnS<sub>b</sub>と同様のC1b対称性の結晶構造を有し、かかる構造はX線回析により確認された。図3に示す単位結晶格子中では、B<sub>i</sub>とG<sub>d</sub>とは副格子を構成して、B<sub>i</sub>の両隣に90°の角度を有してG<sub>d</sub>が配置された原子配置をとっている。かかる様子を、図4に示した。

【0033】図4では、B<sub>i</sub>の6p<sub>y</sub><sup>3</sup>軌道の両隣に、G<sub>d</sub>の5d<sub>xy</sub><sup>1</sup>、5d<sub>yz</sub><sup>1</sup>軌道が90度の角度を有して配置されている様子を示している。両者の交換積分Jは負となりエネルギー的な相互作用が存在することが計

算からも確認される。

【0034】Ptは、[Xe] 4f<sup>14</sup>5d<sup>9</sup>6s<sup>1</sup>の電子配置を有している。すなわち、Xeと同一の電子配置を内殻に有し、外殻に不十分な電子充填状態の5d<sup>9</sup>6s<sup>1</sup>軌道を有した電子配置となっている。異なるスピンの電子を最大10個まで許容可能な主量子数5のd軌道に9個の電子が充填され、電子を最大2個まで許容可能な主量子数6のs軌道に1個の電子が充填されて、いずれの軌道も不十分な電子充填状態になっていることがわかる。これらの不十分な電子充填状態を解消することにより、Ptはエネルギー的に安定化する。

【0035】一方、Biは、[Xe] 4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>3</sup>の電子配置を有している。すなわち、内殻にXeの電子配置を有し、外殻の6p<sup>3</sup>軌道が不十分な電子充填状態となっている。そのため、外殻の主量子数6のp軌道には、他の原子から3個の電子を受けて軌道を満たし、陰イオンを構成することにより、エネルギー的に安定な電子配置を取ろうとする傾向があると言える。

【0036】Gdは、[Xe] 4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>の電子配置を有している。内殻にXeの閉殻電子配置を有し、外殻の5d<sup>1</sup>が不十分な電子充填状態となっている。かかる電子配置を有するGdは、5d<sup>1</sup>電子軌道から電子を1個放出して、陽イオンになりやすい傾向を有していると言える。なお、Gdでは、4f<sup>7</sup>軌道も電子充填状態は不十分ではあるが、5d、6s、6p軌道との電子移動を行う程には相互のエネルギー順位は接近しておらず、本考察からは除外できる。

【0037】PtGdBiでは、前述のようにその単位格子中にBi-Gdの副格子が形成されており、かかる副格子では、図3に示すように、Biの両隣に90°の角度有して2個のGdが配置された構成が形成されている。

【0038】そこで、かかる結晶格子中の原子配置と、Pt、Gd、Biの上記電子配置とを併せて考えると、Gdの5d<sup>1</sup>軌道から1個の電子がPtの同じ主量子数の5d<sup>9</sup>軌道へ移動して、Ptの5d<sup>9</sup>軌道は5d<sup>10</sup>軌道となり、5d軌道は完全に満たされて5d<sup>9</sup>軌道の不十分な電子充填状態が解消されていると考えられる。Gdでは、5d<sup>1</sup>軌道から電子が1個放出されて不十分な電子充填状態であった5d軌道は完全に空位となり解消されている。

【0039】一方、Gdの6s<sup>2</sup>軌道からの2個の電子と、Ptの6s<sup>1</sup>軌道からの1個の電子とは、Biの6p<sup>3</sup>軌道へ移動することにより、GdはGd<sup>3+</sup>の陽イオンとなり、BiはBi<sup>3-</sup>の陰イオンとなり、陽イオン、陰イオンの電荷バランスの平衡を保ちながら、各原子の不十分な電子充填状態の解消が図られている。

【0040】すなわち、Gdの6s<sup>2</sup>軌道からの2個の電子と、Ptの6s<sup>1</sup>軌道からの1個の電子とが、Biの6p<sup>3</sup>軌道へ移動することにより、中性原子のGd

は、Gd<sup>3+</sup>となり、その電子配置は、[Xe] 4f<sup>7</sup>となりs軌道、p軌道、d軌道における不十分な電子充填状態が解消されている。

【0041】中性原子のPtも、Gdから1個の電子を受け入れて5d<sup>9</sup>軌道が5d<sup>10</sup>軌道となり、併せて6s<sup>1</sup>軌道から1個の電子をBiの6p<sup>3</sup>軌道へ放出させることにより、その電子配置は、[Xe] 4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>となり、不十分な電子充填状態を解消して、所謂閉殻電子配置を有する中性原子構成原子となっている。

【0042】Biでは、Gdの6s<sup>2</sup>軌道からの2個の電子と、Ptの6s<sup>1</sup>軌道からの1個の電子とを、Biの6p<sup>3</sup>軌道へ受け入れることにより、6p<sup>3</sup>軌道の不十分な電子充填状態が解消され、[Xe] 4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>6</sup>の電子配置を有する安定な電子配置を有した陰イオンのBi<sup>3-</sup>となっている。

【0043】Gdでは、Gdの5d<sup>1</sup>軌道からの1個の電子をPtの5d<sup>9</sup>へ、6s<sup>2</sup>軌道からの2個の電子をBiの6p<sup>3</sup>軌道へ供与することにより、5d<sup>1</sup>軌道の不十分な電子充填状態が解消され、[Xe] 4f<sup>7</sup>の電子配置を有する安定な電子配置を有した陽イオンのGd<sup>3+</sup>となっている。

【0044】このようにPtGdBiでは、Pt、Gd、Biのそれぞれの原子が基底状態の電子配置におけるs軌道、p軌道、d軌道の不十分な電子充填状態を解消して、狭いバンドギャップを有するエネルギー的に安定な結晶構造が創出されることから、同一の結晶構造を有するPtMnSb、PdMnSbとは異なる熱電特性を示すものと考えられる。

【0045】すなわち、PtMnSbでは、Mnは[A<sub>r</sub>] 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>なる電子配置を有し、Ptは[Xe] 4f<sup>14</sup>5d<sup>9</sup>6s<sup>1</sup>なる電子配置を有し、Sbは[K<sub>r</sub>] 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>3</sup>なる電子配置を有しており、PtGdBiで考察したと同様な各原子間の電子移動に基づき、個々の原子の不十分な電子充填状態を解消させるような電子配置の構成を考えることはできない。

【0046】また、PdMnSbでは、Pdは[K<sub>r</sub>] 4d<sup>10</sup>なる電子配置を有し、Ptは[Xe] 4f<sup>14</sup>5d<sup>9</sup>6s<sup>1</sup>なる電子配置を有し、Sbは[K<sub>r</sub>] 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>3</sup>なる電子配置を有しているため、PtMnSbで考察したと同様に、PtGdBiと同様な各原子間の電子移動に基づく構成原子の不十分な電子充填状態を解消させるような電子配置の構成を考えることはできない。

【0047】かかるPtMnSb、PdMnSbの電子配置のPtGdBiとの相違が、熱電特性の発現の差異につながっていると考えられる。かかる考察から、電子軌道の不十分な電子充填状態を解消して、中性原子を構成する中性原子構成原子と、電子軌道における不十分な電子充填状態を解消して、陽イオンを構成する陽イオン構成原子と、電子軌道における不十分な電子充填状態を

解消して、陰イオンを構成する陰イオン構成原子と、前記陽イオン構成原子と前記陰イオン構成原子に基づく電荷バランスを平衡するように含有させることが、新規なホイスラー型化合物を構成する熱電変換材料の原子構成の基準となり得るものと考えられ本発明となしたものである。

【0048】すなわち、本発明者らはPtGdB<sub>i</sub>の熱電特性と、結晶構造における原子配置、構成原子の電子構造とを、初めて詳細に検討することにより、電子構造的見地からのホイスラー型化合物の構成原子の組合せ方法を見出し初めて提案するものである。

【0049】かかる構成を有するホイスラー型化合物としては、既知のPtGdB<sub>i</sub>以外に、表1に示すような種々の系の組合せが考えられる。

【0050】ここで、表中A原子は上記中性原子を構成する中性原子構成原子であり、PtGdB<sub>i</sub>を構成するPtに相当し、B原子は上記陽イオンを構成する陽イオン構成原子であり、PtGdB<sub>i</sub>を構成するGdに相当し、C原子は上記陰イオンを構成する陰イオン構成原子であり、PtGdB<sub>i</sub>を構成するBiに相当する。

【0051】

【表1】

表1

A原子	B原子	C原子
Ni	Ti Zr Hf	Si Ge Sn Pb
Pt	Gd Tb Lu Pa U Cm	As Sb Bi

【0052】本発明は前記の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更することができる。

【0053】例えば、PtGdB<sub>i</sub>または表1に示した種々の系の組合せからなるホイスラー型化合物に、0.1～50原子% (atom%) 程度の不純物をドーピング (doping) して、不純物を結晶格子内に挿入したり、あるいは構成原子の一部を置換したりすることも可能である。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、熱電変換材料としてのホイスラー型化合物の構成原子の組合を、電子構造などに基づき予測することができる。そのため、ホイスラー型化合物を構成する新規な熱電変換材料の効率的な開発が行える。

【図面の簡単な説明】

【図1】PtGdB<sub>i</sub>の電気伝導度の温度依存性を示すグラフ図である。

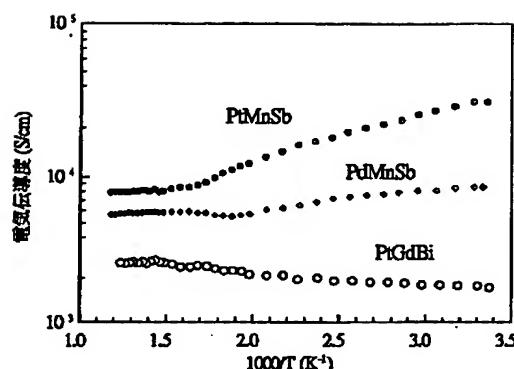
【図2】PtGdB<sub>i</sub>のゼーベック係数の温度依存性を示すグラフ図である。

【図3】PtGdB<sub>i</sub>の結晶構造を示す説明図である。

【図4】PtGdB<sub>i</sub>におけるGd-Bi間の電子遷移の様子を示す説明図である。

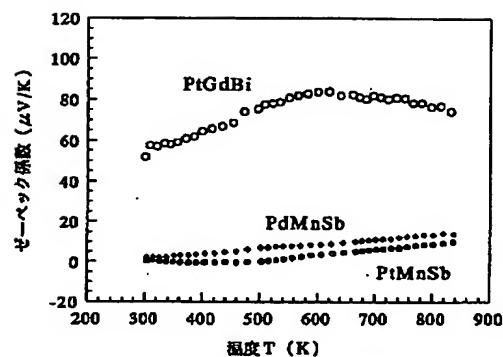
【図1】

図 1



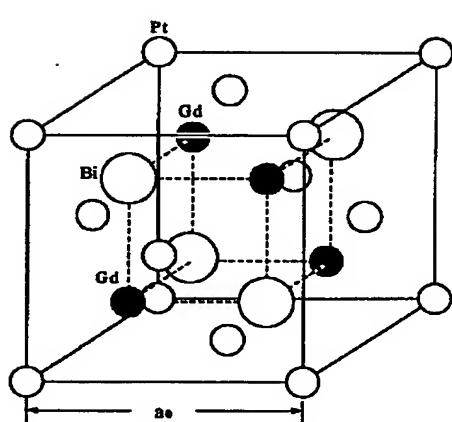
【図2】

図 2



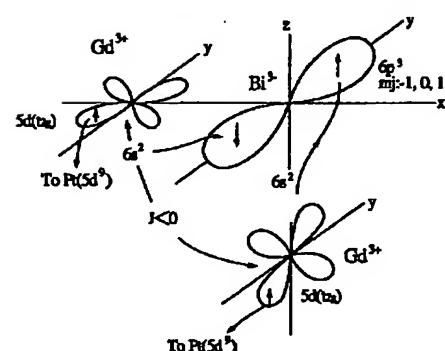
【図3】

図 3



【図4】

図 4



Gd	$\rightarrow 4f^7$	$5s^2 5p^6 5d^1$	$6s^2 6p^6$	$\rightarrow Gd^{3+}, Hf^{4+}$
Pt		$\rightarrow 5d^8$	$6s^2$	$\rightarrow$ 開殻を構成
Bi			$6p^6$	$\rightarrow Bi^{3+}$